

固体-液体相転移におけるポリ(3-オクタデシルチオフェン)のキャリア輸送現象と電子状態

小野田 光宣 阿部 弥生 多田 和也
電気系工学専攻

Carrier Transport Phenomena and Electronic States of Poly(3-octadecylthiophene) at Solid-Liquid Phase Transition

Mitsuyoshi Onoda, Yayoi Abe and Kazuya Tada
Department of Electrical Engineering and Computer Sciences

We have studied on carrier transport phenomena, especially the evaluation of the mobility and the nature of photo-carrier, of regiorandom poly(3-octadecylthiophene), PAT18 at solid-liquid phase transition by using a time-of-flight technique. With increasing temperature, the hole mobility gradually decreases and decreases sharply at solid-liquid phase transition. On the other hand, the negative carrier mobility can be evaluated in the range from 10^{-6} to 10^{-5} cm^2/Vs , which is comparably the hole mobility at solid state, above solid-liquid phase transition. Then the observed small hydrostatic pressure dependence of conductivity seems to support the interpretation of electronic transport even in liquid phase. Accordingly, the negative carrier is electron. These unique phenomena have been interpreted as modulation of electronic energy state based on conformational change of the PAT18 main chain.

キーワード：導電性高分子, ポリ(3-オクタデシルチオフェン), 固体-液体相転移, キャリア移動度, 走行時間法

1. はじめに

π 共役電子構造を有する導電性高分子は、比較的小さい禁帯幅を有する有機半導体と考えられ、新素材の一つとして物理化学の分野で合成、物性、応用に関する研究が非常に活発になされている。これまで、剛直な主鎖骨格を有する導電性高分子の溶解性、溶融性は、骨格に柔軟な側鎖、例えば、比較的最長いアルキル基(- $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$)あるいはアルコキシ基(- $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$)などを付与して、分子鎖間の相互作用を弱めることで可能となることが明らかになっている⁽¹⁾。このような導電性高分子で最も良く知られているものは、ポリ(3-アルキルチオフェン)、PATで、側鎖アルキル基の n が 4 以上になると溶解性、溶融性を示し、加工成形性に富んでいるだけでなく、固体-液体相転移で電氣的、光学的性質などが劇的に変化するので主鎖のコンフォメーション変化が様々な物理現象に反映され、機能応用という観点からは極めて興味深い材料である。即ち、PAT は温度、溶媒あるいは機械的応力などの二次的要因によって、側鎖のコンフォメーションが *Trans* 型と *Gauche* 型の間で可逆に変化するので、サーモクロミズム、ソルバトクロミズムあるいはメカノクロミズムなど様々なクロミズム現象を示す⁽²⁾。

最近、有機材料を用いた電子光素子に関する研究が極めて活発に行われている。導電性高分子も例外ではなく、有機電界発光素子、有機電界効果トランジスタ、色素増感太陽電池あるいは駆動素子など電子光機能素子の実現に向けて精力的な研究がなされている⁽³⁾。これらいずれの電子素子を見ても雛形ではあるが、導電性高分子/金属あるいは導電性高分子/導電性高分子などからなる界面を有しており、素子の性能、機能は界面における電子現象に大きく関与している。一方、電子素子の機能をより効率よく実現するためには、界面の空間的、エネルギー的構造などを人為的に最適化する工夫が必要である。従って、

より高度な機能発現や効率の向上を実現するためには、有機材料の巨視的な性質だけでなく、界面の構造、電子状態および輸送現象などを理解することが基本的に重要となる⁽⁴⁾。

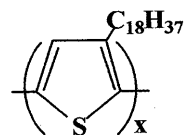


図1. ポリ(3-オクタデシルチオフェン)、PAT18 の分子構造
Fig. 1. Molecular structure of poly(3-octadecylthiophene), PAT18.

本報告は、このような観点から導電性高分子を機能応用する上で最も基本となる輸送現象とその電子状態の関連性を明確にすることを目的とし、図1に示す分子構造の poly(3-octadecylthiophene)、PAT18 を対象として固体-液体相転移における輸送現象を調べた。その結果、PAT18 の輸送に関与する主たるキャリア種は固体状態では正孔であるが、相転移近傍で液体状態になると正孔から電子に変わる特異な現象を見出した。

2. 試料および実験方法

2.1 PAT18 の合成

図2に PAT18 の合成経路の概略図を示す。PAT18 は、 FeCl_3 を用いた 3-octadecylthiophene の酸化重合反応により合成した。即ち、3-octadecylthiophene および FeCl_3 を -10°C で無水クロロホルムに溶解し、12 時間攪拌する。反応溶液を過剰量のメタノールに投入し、沈殿物を濾過して回収した。この沈殿物を Soxhlet 抽出して残留 FeCl_3 を除去し、目的とする PAT18 を合成した。得ら

れた PAT18 はクロロホルム、塩化メチレンなどの通常の有機溶媒に可溶で、約 100°C 程度の低温で熔融する加工成形性に富んだ導電性高分子である。なお、ここで合成した PAT18 は立体規則性のない regiorandom 型である。

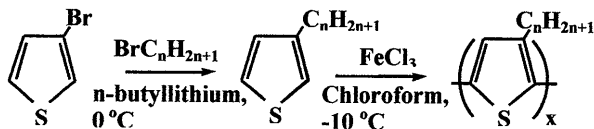


図2. 非立体規則性 PAT の合成経路の概略図
Fig. 2. Schematic diagram of the synthetic route to regiorandom PAT.

2.2 走行時間法

輸送現象を把握する上で最も基本となる物理量は、伝導に関与するキャリア移動度である。本研究では移動度の評価法として走行時間(TOF)法を用いた。図3に走行時間法による測定系の概略図を示す。即ち、実験に用いた測定用試料はITO/PAT18/半透明 Al 電極構成とし、PAT18 の吸収係数の大きい波長領域で禁止帯幅以上のエネルギーの光パルスを通明電極を介して照射すると光励起によるキャリアが照射電極界面近傍に生成される。この時、透明電極間に電界が印加されていると、照射側電極の極性により、光照射で生成された電子あるいは正孔が対向電極へ移動し外部回路に流れる光電流をデジタルオシロスコープで観測した。

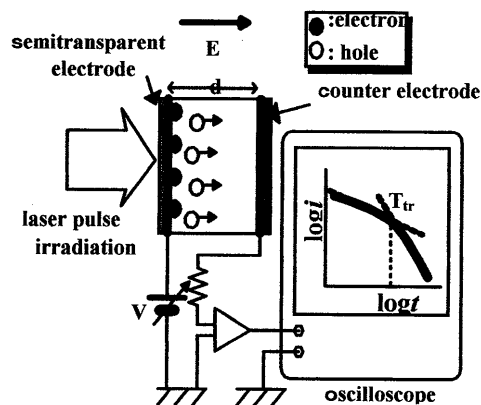


図3. 走行時間法の概略図
Fig. 3. Schematic illustration for the time of flight (TOF) measurement.

例えば、図3では光パルスを陽極照射しており、正孔が PAT18 体積内を走行することになる。この時、界面近傍で生成されたシート状キャリアが移動する分布の違いにより過渡光電流 (i_p) の挙動が異なる。即ち、移動度が比較的大きい試料では、光キャリアのシートは Gauss 型に拡がりながら対向電極へ移動する Gauss 型キャリア分布となる。しかし、移動度が比較的小さい試料では照射電極近傍でキャリア濃度が常に高くなり対向電極へ尾を引いて移動する分散型キャリア分布となる。Gauss 型の場合、光電流応答波形には明瞭な過渡電流ピークが認められるので、このピークが現れる時間をキャリアの電極間走行時間 T_{tr} (s)として

次式により移動度 μ (cm^2/Vs)を評価できる。

$$\mu = d^2 / VT_{tr} \quad \dots(1)$$

但し、V は印加電圧(V)、d は試料の厚さ(cm)である。

一方、分散型の場合には、光電流応答波形からは T_{tr} を明瞭に決定できないので、Scher と Montroll により提唱されたプロット ($\log i$ vs. $\log t$, t は時間)の折れ曲がり点から T_{tr} を求め、やはり(1)式を適用して移動度を評価できる。

2.3 移動度評価用試料の作製

TOF 法により移動度を評価する場合、回路の時定数が T_{tr} よりも小さくなるようにし、しかも光キャリアの生成領域が膜厚に対して極めて薄くなるように吸収係数を考慮して電極面積や膜厚を決定することが重要となる。

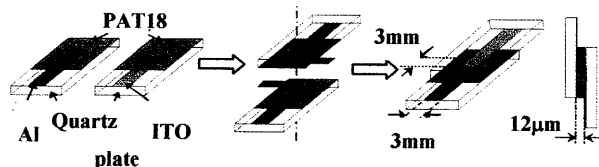


図4. TOF 測定用 PAT18 試料の作製
Fig. 4. Preparation and geometry of the PAT18 sandwich cell enabling photocurrent in liquid state.

励起光源として用いた窒素(N_2)レーザ(宇翔, KEC-150)は、波長 337nm、パルス間隔 0.6ns、パルスエネルギー 20 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ で動作させた。吸収スペクトルの測定から TOF 測定に必要な PAT18 の膜厚を 12 μm と見積もった。本研究の目的は、キャリア移動度の大きさ、キャリアの極性だけでなく固体-液体相転移領域における光キャリアの輸送現象を明らかにすることである。従って、液体状態でもキャリア輸送を評価できる測定試料を図4に示す手順で作製した。ITO 電極および半透明 Al 電極を有する2枚の石英基板の電極上に、それぞれ PAT18 をキャストし、真空中で融点付近まで加熱して充分脱気する。徐冷後、PAT18 面が互いに接するように 12 μm のスペーサを介して張り合わせ、真空中で熔融した後、ITO 電極/PAT18/半透明 Al 電極構成の試料を作製した。作製した試料は、Al/PAT18 界面でショットキー接合ができていたため整流性を示す。従って、暗電流を抑制するため Al 電極が常に正極性となるように 9V の逆電圧を印加した状態で TOF 測定を行った。なお、本研究では、酸化剤として用いた FeCl_3 が PAT18 体積内に残留していると輸送特性に大きく影響するので、 NH_3 で補償することによりその影響を完全に除去した。

3. 実験結果および検討

3.1 PAT18 のキャリア移動度

室温で陽極照射して観測した典型的な過渡光電流波形を図5に示す。挿入図には過渡光電流波形の Scher-Mntroll プロットを示している。輸送に関与しているキャリア種は正孔である。Scher-Montroll プロットには明瞭な屈曲点が認められ、 $T_{tr}=6.1 \times 10^{-2}$ s と求まるので正孔移動度は約 $2.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と評価される。この値は既に報告されている値と同じである⁽⁵⁾。

過渡光電流の温度依存性を Scher-Montroll プロットした結果を図6に示す。陽極照射の場合、明瞭な過渡光電流が 37-84°C にわたって観測され、温度が高くなるにつれて電流値は全体的

にわずかに減少し、 T_{tr} は徐々に長時間側に移行している。従って、正孔移動度を評価してみると、例えば 37°Cで $3.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、84°Cで $6.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と求まる。84°C以上になると過渡光電流は全体的に激減し、 T_{tr} は極めて長くなる。95°Cでの正孔移動度は約 $1.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と評価されるが、107°C以上になると過渡光電流は雑音と同程度の大きさで、屈曲点が明瞭でなく移動度の評価は極めて困難となる。

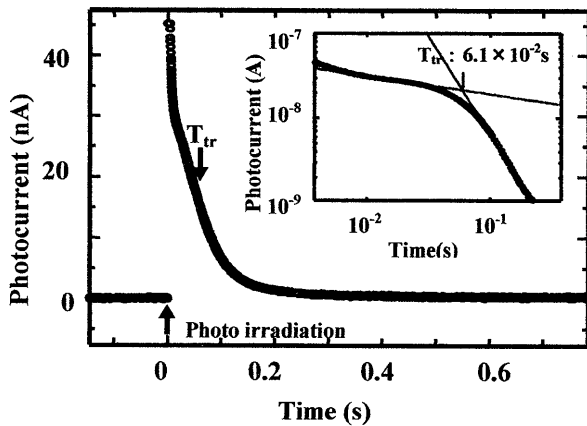


図5. 室温、陽極照射における典型的な過渡光電流、(挿入図は過渡光電流のScher-Montrollプロットを示す。)

Fig. 5. Typical transient photocurrent for anode irradiation at room temperature. Inset shows the Scher-Montroll plot of the transient photocurrent.

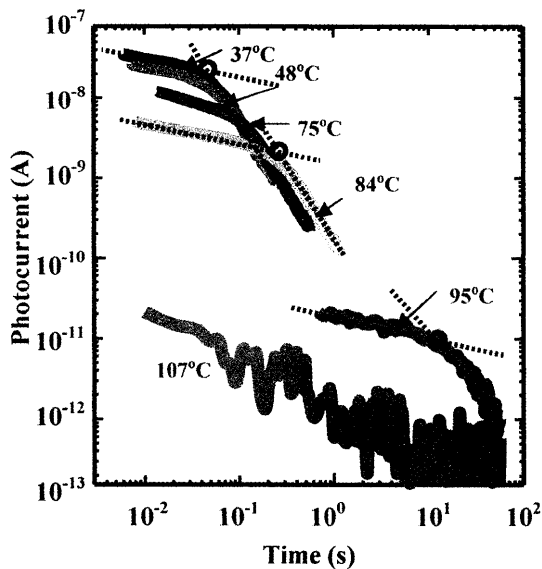


図6. Scher-Montrollプロットした陽極照射における過渡光電流の温度依存性

Fig. 6. Temperature dependence on transient photocurrent under anode irradiation plotted the Scher-Montroll.

一方、陰極側(ITO電極)を照射して種々の温度で観測した過渡光電流のScher-Montrollプロットを図7に示す。陽極照射の場合とは逆に、85°C以下の固体状態では過渡光電流が全体的に小さく、図8に示すようにその極性が反転し、低温になるにつれ

てこの現象が明瞭に観測される。分散型の伝導では理解できないこのような特異な伝導挙動については明確ではないが、光照射で誘起した分極現象が関与している可能性があり、Scher-Montrollプロットの屈曲点から負キャリアの移動度を評価することはかなり無理がある。しかし、90°C以上になるとScher-Montrollプロットで解析可能な過渡光電流が明瞭に観測され、90~114°Cの範囲で負キャリアの移動度は $4.9 \times 10^{-6} \sim 8.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と評価される。

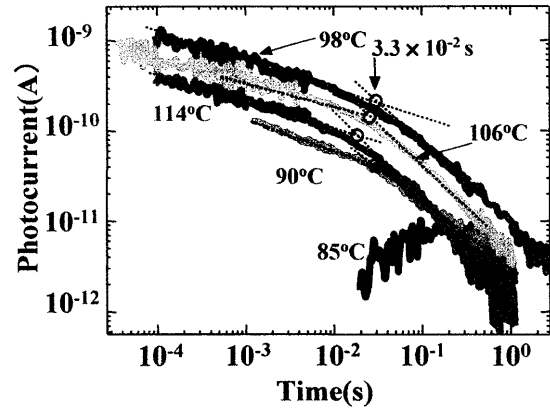


図7. Scher-Montrollプロットした陰極照射における過渡光電流の温度依存性

Fig. 7. Temperature dependence on transient photocurrent under cathode irradiation plotted the Scher-Montroll.

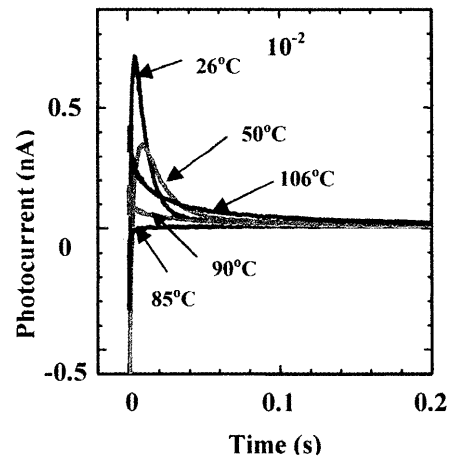


図8. 陰極照射における過渡光電流の極性反転
Fig. 8. Polarity reversal of transient photocurrent upon cathode irradiation.

筆者らの一人(M.O.)は、側鎖アルキル基のnが12(-C₁₂H₂₅)のポリ(3-ドデシルチオフェン)、PAT12の導電率の静水圧の効果調べ、固体状態では圧力が高くなるにつれて導電率が増加し、液体状態では導電率の圧力依存性が認められないことを報告している⁽⁶⁾。同様の現象はアルキル鎖長の異なる種々のポリ(3-アルキルチオフェン)、PATnで観測されることも報告されている⁽⁶⁾。即ち、固体状態では圧力が高くなることによって高分子主鎖の結合角の捻れが抑制され、その結果として帯構造の揺らぎやキャリア散乱が抑制されるので導電率が増加する。一方、液体状態ではイオン性伝導が生じているとすると、圧力が高くなるにつ

れて自由体積が減少するため導電率は著しく減少すると考えられるが、導電率は圧力によってほとんど変わらないので、液体状態でも電子性伝導を示していると考えられる。また、本実験で評価した PAT18 の負キャリアの移動度は、正孔の移動度とほぼ同じ値を示していることから、キャリアの分子鎖間ホッピング伝導が支配的な輸送機構と考えられる。これらのことから、液体状態における輸送現象に関与している主たるキャリアは、負イオンではなく電子であると考えられる。

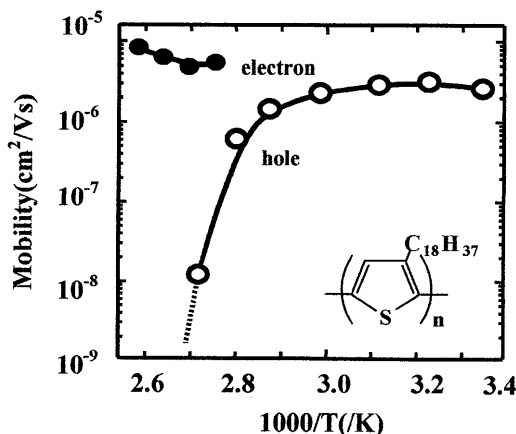


図9. PAT18 の正孔および電子の移動度と温度の関係
Fig. 9. Relationship between hole and electron mobility in PAT18 and temperature.

図9は PAT18 の正孔および電子の移動度の温度依存性を示す。PAT18 の光キャリアの符号は、ほぼ 90°C 付近で反転するというを明瞭に示している。立体規則性 PAT18 では、固体状態における正孔移動度が室温以下の温度領域で温度が高くなるにつれて増加することが既に報告されている⁽⁷⁾。この温度域では、格子構造は恐らく安定しているので熱活性型のホッピング伝導をするため正孔移動度が増加すると考える。しかし、本研究で用いた非立体規則性 PAT18 では、固体-液体相転移近傍において主鎖と側鎖の分子運動が活性化されるので、キャリアの散乱が活発に起こるので分子鎖間ホッピング伝導の確率が減少するため、正孔移動度は温度が高くなるにつれて減少すると考える。90°C 付近の狭い温度域で正孔と電子が輸送されるということは、この温度域で正孔と電子の輸送経路の共存を示唆している。

3.2 PAT18 の電子状態

固体-液体相転移近傍における PAT18 の導電率や光学吸収スペクトルなどの物性的変化については、側鎖のコンフォメーション変化から既に検討されている⁽⁸⁾。筆者らは固体-液体相転移に伴う PAT の電子光物性が、側鎖のコンフォメーション変化に伴う主鎖骨格の捻れと大いに関係していることを見出している⁽⁹⁾。従って、図9から明らかなように、固体-液体相転移近傍で、光キャリアの符号が反転する現象は現時点で明確なことは言えないが、側鎖のコンフォメーション変化に伴う主鎖骨格の捻れに伴う電子状態の変化と大いに関連していることが期待される。

光学吸収スペクトルの吸収端から評価した PAT18 の見掛けの禁止帯幅の温度依存性を図 10 に示す。PAT18 の禁止帯幅は、固体状態で約 2.0eV 程度であるが、溶解して液体状態になると約 2.4eV と大きくなる。

PAT18 のイオン化ポテンシャル, I_p の温度依存性を図 11 に示

す。 I_p は固体状態で約 4.7eV の値を示しているが、液体状態になると階段状に変化して約 5.4eV まで増加している。

このような実験結果から、PAT18 の固体状態(室温)および液体状態(160°C)における電子状態を評価した結果を図 12 に示す。液体状態における LUMO (伝導帯) 準位は、固体状態のそれよりも約 0.3eV エネルギー的に低い位置にあり、液体状態で電子伝導が期待される。

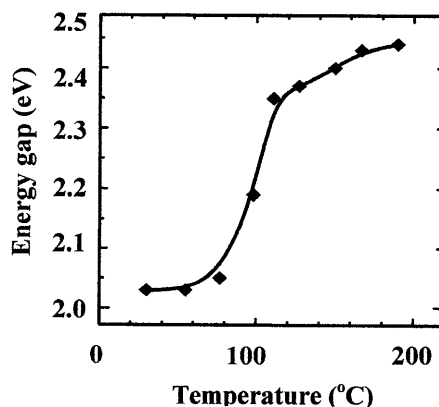


図 10. PAT18 の見掛けの禁止帯幅の温度依存性
Fig. 10. Temperature dependence of the apparent bandgap energy of PAT18.

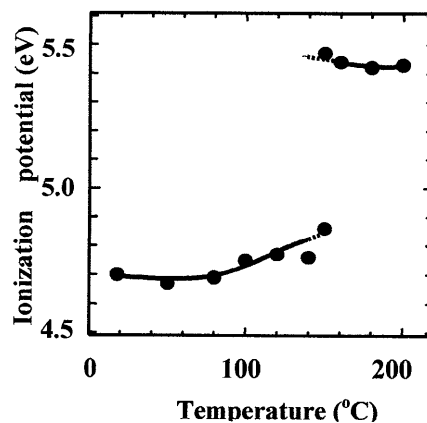


図 11. PAT18 のイオン化ポテンシャル, I_p の温度依存性
Fig. 11. Temperature dependence of the ionization potential, I_p of PAT18.

図9, 図 10 および図 11 から明らかなように、移動度、禁止帯幅および I_p のおおよその転移温度は、それぞれ約 90°C, 約 100°C および約 150°C と求まり、互いにずれが現れている。特に、移動度と I_p の転移温度には大きな違いが認められる。この違いは測定原理から説明でき、光電子分光測定は I_p の低い構成要素からなるものには極めて敏感である。即ち、光電子分光法は、固体状態では構造敏感な測定であるが、液体状態では構造不敏感な測定であることを意味しており、温度上昇により固体部分が完全に溶解して液体になるまで I_p は変わらない。一方、移動度および禁止帯幅の測定では、固体部が多少存在していても構造不敏感な測定のためその影響はほとんどなく、物質の状態を反映した値となる。

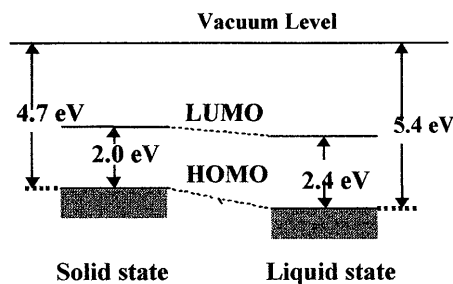


図 12. 固体および液体状態における PAT18 の電子状態

Fig. 12. Electronic energy states of PAT18 at solid and liquid states.

4. まとめ

ポリ(3-オクタデシルチオフェン)の光キャリア移動度を、固体領域から液体領域にわたって走行時間(TOF)法によって調べた。正孔移動度は、固体状態で約 $2.6 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ と評価され、これまで報告されている値と同程度であった。しかし、温度上昇により固体-液体相転移近傍になると、移動度は急激に減少し、二桁ほど小さい約 $1.2 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度になる。更に、温度が高くなると過渡光電流も小さく、Scher-Montroll プロットに屈曲点が認められず移動度の評価が不可能であった。

一方、負極性キャリアについては、逆に固体状態では過渡光電流が小さく移動度の評価が困難であった。温度上昇して固体-液体相転移近傍になると、過渡光電流も大きく Scher-Montroll プロットからの屈曲点が明瞭になり、液体状態での移動度は約 $4.9 \times 10^{-6} \sim 8.4 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度と評価され、正孔移動度と同程度の値を示す。筆者らの一人は、液体状態における PAT の導電率には圧力依存性がほとんど認められない結果を得ており、負キャリアは電子であると考えた。

PAT18 の正孔および電子移動度の温度特性に観測される特異な現象は、側鎖の熱振動によって誘起された主鎖の捻れに起因しており、電子状態が固体状態と液体状態でかなり異なっていることによる。

参考文献

- (1) 吉野勝美, 小野田光宣 : 高分子エレクトロニクス, コロナ社 (1996) pp.115-187.
- (2) 吉野勝美, 小野田光宣 : 高分子エレクトロニクス, コロナ社 (1996) pp.72-81.
- (3) 吉野勝美, 小野田光宣 : 高分子エレクトロニクス, コロナ社 (1996) pp.266-367.
- (4) M.Onoda, K.Tada and H.Nakayama : "Electronic Energy States of Organic Interfaces Studied by Low-Energy Ultra violet Photoemission Spectroscopy", *J.Appl.Phys.*, **86** (1999) 2110-2115.
- (5) S.S.Pandey, S.Nagamatsu, W.Takashima and K.Kaneto : "Mechanism of PhotocARRIER Generation and Transport in Poly(3-alkylthiophene) Films". *Jpn.J.Appl.Phys.*, **39** (2000) 6309-6315.
- (6) K.Yoshino, K.Nakao, M.Onoda and R.Sugimoto : "Influence of Hydrostatic Pressure on Electrical and Optical Properties of Fusible Conducting Polymer at Around Melting Point", *Solid State Commun.*, **68** (1988) 513-516.
- (7) S.S.Pandey, W.Takashima, K.Rikitake, T.Endo, M.Rikukawa and K.Kaneto : "PhotocARRIER Transport in Regioregular Poly(3-octadecylthiophene)". *Jpn.J.Appl.Phys.*, **40** (2001) 5350-5356.
- (8) K.Yoshino, D.H.Park, B.K.Park, M.Onoda and R.Sugimoto : "Large Change of Electrical Conductivity and Absorption Spectrum of Poly(3-alkylthiophene) at the Solid-Liquid Phase Transition", *Jpn.J.Appl.Phys.*, **27** (1988) L1612-L1615.
- (9) M.Onoda and K.Tada : "A Consideration of Thermochromic Behavior in Poly(p-phenylene vinylene) derivatives", *Thin Solid Films*, **438-439** (2003) 187-194.